

Flexible Dünnschicht-Solarzelle

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Solarzellen sowie eine Solarzelle, die nur aus dünnen Schichten besteht und flexibel ist, gemäss den Patentansprüchen 1 und 8.

Die bisher bekannten flexiblen Solarzellen wurden direkt auf Metallfolien oder Kunststofffolien produziert. Bei der Verwendung von Kunststofffolien ergaben sich Probleme mit der Kompatibilität zwischen Kunststoff und eigentlicher Solarzellenstruktur wegen der beschränkten Temperaturstabilität von Polymeren. Weiter können wegen dieser beschränkten Temperaturstabilität und inhomogenen Spannungsverteilungen in den Folien unbrauchbare Oberflächen resultieren, sowie, falls die elektrisch aktiven Schichten mit Vakuumabscheidetechniken aufgebracht werden, lokale Fehler in der Oberfläche zu katastrophalen Kurzschlüssen in den fertigen Zellen führen. Bei Verwendung von Metallfolien kann die Rauigkeit der Folienoberfläche zu Problemen führen (B.M. Basol et al., 25th IEEE Photovol. Spec. Conf. 1988, IEEE Service Center, New York, USA, 1996, S. 157-162; M.A. Contreras et al., "Fabrication methods of Cu(In,Ga)Se₂ polycrystalline materials and devices currently under development at the national renewable energy laboratory", Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 1997, H.S. Stephens & Associates, UK, 1997, S. 2354-2358).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Solarzellen anzugeben, bei dem eine auflösbare Zwischenschicht die Trennung der Solarzelle von einem starren Träger erlaubt.

Eine weitere Aufgabe besteht darin, eine Solarzelle vorzuschlagen, die nur aus dünnen Schichten besteht und flexibel ist.

Erfindungsgemäss werden diese Aufgaben mit einem Verfahren gemäss dem Wortlaut des Patentanspruches 1 und einer Solarzelle gemäss dem Wortlaut des Patentan-

spruches 8 gelöst. Die Erfindung wird im Folgenden anhand der Figuren näher erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 Schichtstapel vor dem Ablösen vom starren Substrat
- Fig. 2a Schichtstapel einer zweiten Version vor dem Ablösen vom Substrat
- Fig. 2b Schichtstapel der zweiten Version im fertigen Zustand
- Fig. 3 Schichtstapel für "Superstratkonfiguration" vor dem Ablösen vom starren Substrat

Fig. 1 zeigt einen Schichtstapel vor dem Ablösen vom starren Substrat an Hand dessen das Verfahren beschrieben wird.

Auf ein starres Substrat 7, das z.B. aus Glas, Keramik oder Metall besteht, wird eine lösliche Zwischenschicht 6 z.B. durch Vakuumverdampfen aufgebracht. Diese lösliche Zwischenschicht, eine sogenannte "Opferschicht", besteht z.B. aus Kochsalz (NaCl) oder BaF_2 , beide Substanzen sind in Wasser löslich. Als Lösungsmittel wird deshalb zu gegebener Zeit im Herstellungsverfahren Wasser verwendet. Auf das mit der löslichen Zwischenschicht 6 bedeckte Substrat 7, wird nun die Trägerschicht 5 aufgebracht, z.B. eine durch Vakuumabscheidung deponierte Metallschicht, oder eine z.B. aufgeschleuderte Polymerschicht wie z.B. ein kommerziell unter dem Markennamen "Kapton" erhältlicher temperaturresistenter Kunststoff.

Auf die Trägerschicht 5 wird nun eine Folge von Schichten 1 - 4, ein sog. Schichtpaket 10, aufgebracht, das Halbleiter als elektrisch aktive Schichten benutzt, welcher die elektronisch/optisch nötigen Schichten der Solarzelle enthält. Alle Schichten werden während der Herstellung auf einem starren Substrat mit Abscheidetechniken oder auch sonstwie angebracht.

Die weiteren Verfahrensschritte werden am Beispiel einer $\text{CuIn}_x\text{Ga}_y\text{Se}_z$ mit $x, y, z \geq 0$ (im folgenden CIGS) Solarzelle erläutert; die Beschreibung kann sinngemäss auch für andere Zellentypen wie z.B. CdTe angewendet werden. Für die CIGS Zelle entsprechen die weiteren Schritte im wesentlichen den schon bekannten Verfahren (H.W. Schock and A. Shah, "Status and prospects of photovoltaic thin film technologies", Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 1997, H.S. Stephens & Associates, UK, 1997, S. 2000-2005): Auf die

Trägerschicht (5) wird der Rückkontakt (4) abgeschieden, dieser besteht z.B. aus aufgesputtertem Mo. Mit den bekannten Techniken, z.B. durch simultanes oder sequentielles Vakuumabscheiden der in der CIGS-Verbindung enthaltenen Elemente Cu, In, Ga und Se, wird die Absorberschicht (1) von wenigen Mikrometern Dicke aufgebracht, hier können die bekannten Techniken angewendet werden, durch z.B. Graduierung der Schichtzusammensetzung eine möglichst hohe Effizienz der fertigen Zelle zu erhalten. Die Temperatur der Probe während der Abscheidung beträgt z.B. 400°C. Bei dieser Temperatur bleibt eine geeignete Kunststoffträgerschicht wie oben beschrieben noch intakt, aber es können trotzdem Zellen mit hohen Effizienzen erhalten werden. Ebenfalls kann bei diesem Schritt etwas Na in geeigneter Form und/oder Verbindung beigegeben werden, da bekannt ist, dass eine Na-Beigabe sich positiv auf die Eigenschaften der fertigen Zelle auswirkt. Auf die Na-Beigabe kann auch verzichtet werden, dies z.B. falls Na bereits durch die Zwischenschicht, sofern diese Na-haltig ist, in der nötigen Menge und Form geliefert wird. Darauf folgt die Deposition der Fensterschicht (2), die z.B. aus ZnO, CdS oder ZnSe besteht, und des Frontkontaktes (3) aus z.B. ITO (Indium-Zinn-Oxid), wobei je nach gewähltem Verfahren weitere Differenzierungen wie z.B. CdS-Abscheidung, oder Dotierung des oberen Teils der Fensterschicht, dass diese gleichzeitig auch als Frontkontaktteil fungiert, sinnvoll sind. Je nach lateraler Grösse der Struktur werden durch z.B. Ritzen oder Lithographie einzelne Solarzellen strukturiert und allenfalls Antireflexions- und mechanische Schutzschichten (z.B. eine optisch transparente UV-beständige weitere Polymerschicht) aufgebracht.

Zu diesem Zeitpunkt der Fertigungssequenz kann nun typischerweise die Zwischenschicht 6 aufgelöst werden, wodurch das Substrat 7 von der Trägerschicht 5 und dem darauf aufgetragenen Schichtpaket 10 getrennt wird. Die Trägerschicht 5 und das Schichtpaket 10 bilden die nun flexible Solarzelle.

Falls die Zwischenschicht 6 z.B. aus NaCl oder BaF₂ besteht, kann Wasser als Lösungsmittel verwendet werden. Für nicht wasserlösliche Zwischenschichten oder auch aus anderen Gründen können andere Lösungsmittel verwendet werden.

Mit diesem erfindungsgemässen Verfahren wurde z.B. eine CIGS-Solarzelle mit 12.8 % Effizienz auf einem Polyimid-Substrat erhalten. Die Schichtdicke des aufgesponne-

nen Polyimides betrug ca. 20 μm , die Dicke der für das elektrisch-optische Funktionieren der Solarzelle wesentlichen Schichten weniger als ca. 4 μm . Die ganze Struktur ist flexibel und kann für die bereits beschriebenen Anwendungen eingesetzt werden.

Diese Prozedur bringt gegenüber bestehenden bekannten Herstellungsverfahren verschiedene Vorteile: Die Herstellung von solchen Schichtstrukturen ist meist einfacher und reproduzierbarer, wenn die Schichten auf starre Träger abgeschieden werden z.B. kann so die für hohe Effizienz der Zellen optimale Abscheidetemperatur besser kontrolliert werden. Weiter ist die dünne Trägerfolie nie alleine den allenfalls mit ihren Eigenschaften schlecht kompatiblen Bedingungen während der Schichtabscheidungen ausgesetzt, wie z.B. hohe Temperatur und/oder mechanische Spannungen. Weiter können wegen mechanischen Spannungsinhomogenitäten in der Folie Fehler oder Inhomogenitäten in den aufgewachsenen Schichtstrukturen entstehen, die zu katastrophalen elektrischen Kurzschlüssen führen können.

Das starre Substrat 7 kann nach dem Ablösen der Schichtstruktur 11 wiederverwendet werden.

Wesentlich an der erfindungsgemässen Solarzelle ist somit, dass sie während eines Grossteils der Herstellungsschritte auf einem starren Substrat entsteht, von diesem anschliessend abgelöst wird und danach jedoch flexibel ist. Sie kann im flexiblen Zustand verwendet werden, aber auch mit einem weiteren festen Substrat wieder verbunden werden.

Gute Dünnschichtsolarzellen aus meist polykristallinen Verbindungshalbleitern wie z.B. $\text{CuIn}_x\text{Ga}_y\text{Se}_z$ mit $x, y, z \geq 0$ (meist mit CIGS abgekürzt) weisen z.Z. bereits sehr hohe Effizienzen auf (12% - 18%), diese können mit denen von konventionellen Solarzellen aus einkristallinem Silizium verglichen werden. Die für die Zellfertigung benötigten Schichten werden meist auf starre Glassubstrate aufgewachsen. Die Dicke der elektrisch wesentlichen Schichten beträgt nur wenige Mikrometer; pro Quadratmeter Solarzellenfläche werden dadurch nur wenige Gramm Material benötigt. Die Herstellungskosten werden bei Massenproduktion wesentlich geringer als die von

kristallinen Siliziumzellen ausfallen.

Für einige Anwendungen ist es vorteilhaft, wenn die gesamte Solarzellenstruktur flexibel bleibt. Dies z.B. um das relativ teure Glassubstrat zu umgehen, die Solarzellen auf gekrümmte Flächen wie Fassaden, Ziegel oder auch gekrümmte Gehäuse von elektronischen Konsumgeräten anzubringen, oder auch nur um Gewicht einzusparen, was besonders für Weltraumanwendungen wichtig ist. Ebenso kann eine grossflächige flexible Struktur zum Transport einfach gerollt werden. Aber auch für kleinflächige Anwendungen sind flexible Solarzellen interessant, z.B. als Energiequelle für Taschenrechner oder "smart cards", welche integrierte elektrische Schaltkreise und auch Displays enthalten können, aber gewissen Flexibilitätsanforderungen genügen müssen.

Fig. 2a und 2b zeigen eine Variation des erfindungsgemässen Herstellungsverfahrens. Fig. 2a zeigt einen zweiten Schichtstapel vor dem Ablösen vom Substrat. Zur Herstellung wird hier wie bereits beschrieben die Zwischenschicht 6 auf das Substrat 7 aufgebracht. Auf die Trägerschicht 5 wird jedoch zum momentanen Herstellungszeitpunkt verzichtet, sondern direkt die weiteren Schichten 1 - 4 der Solarzellenstruktur abgeschieden, also z.B. wie bereits beschrieben Rückkontakt 4 (z.B. Mo) gefolgt von CIGS 1, welches eventuell mit etwas Na versehen wird, Fensterschicht 2 und Frontkontakt 3. Darauf wird nun das transparente Polymer 5 als Trägerfolie aufgebracht, und die ganze Struktur 11 durch Auflösen der Zwischenschicht 6 vom starren Substrat 7 gelöst. Bei dieser Variante kann die Abscheidetemperatur auch höher als 400°C sein, da ja die Polymerschicht erst nachträglich aufgebracht wird; ebenfalls kann anstelle des Polymers ein Kunststoff mit weniger guter Temperaturbeständigkeit verwendet werden.

Fig. 2b zeigt einen zweiten Schichtstapel im fertigen Zustand. Erkennbar ist die in Fig. 2a beschriebene Schichtstruktur 11 und eine weitere Schicht 8, z.B. ein Kunststoff, der als Schutzschicht angebracht werden kann.

Eine weitere Variante ist, das Schichtpaket vor dem Aufbringen der oberen Polyimidschicht sorgfältig vom starren Träger zu lösen, und erst nachträglich dieses auf eine

transparente Folie aufzubringen, möglicherweise unter Verwendung eines Transport-Zwischensubstrates. In beiden Fällen kann danach auf die Unterseite, d.h. auf die Rückkontakt-Schicht, eine weitere Schutzfolie, die auch der mechanischen Stabilität dienen kann, mit geeigneten Mitteln aufgeklebt oder sonstwie aufgebracht werden. Das flexible Komposit kann auch für gewisse Anwendungen wieder mit einem starren Substrat verbunden werden. Beispielsweise werden für konventionelle CIGS Zellen Glassubstrate in "Substrat-Struktur" verwendet. Für die vollständige Kapselung benötigt man somit zwei Glasscheiben, nämlich eine zweite Glasscheibe, die dem mechanischen und chemischen Schutz der Solarzellenschichten dient und durch die das Licht einfällt. Mit der erfindungsgemässen Solarzelle ist die untere Glasscheibe überflüssig, somit kann eine Scheibe eingespart werden, eine solche Anordnung ist in einer derart rauen oder korrosiven Umgebung sinnvoll, in der lichttransparente Kunststoffabdeckungen ungenügenden Schutz bieten.

Die beiden oben beschriebenen Verfahren entsprechen der in der Fachliteratur beschriebenen "Substrat-Struktur", d.h. die in den konventionellen starren Zellen verwendete Glasschicht als Substrat wird vom Licht nicht durchquert. In der ebenfalls in der Fachliteratur beschriebenen "Superstrat-Struktur" fällt das Licht durch das Glassubstrat ein; bei der konventionellen Herstellungssequenz wird deshalb auf das Glassubstrat der transparente Frontkontakt abgeschieden, gefolgt von der Fensterschicht und den weiteren Schichten. Z.B. wird bei CdTe-Dünnschichtzellen auf Glassubstraten diese Konfiguration vorwiegend angewendet.

Die vorliegende Erfindung kann ebenfalls für die "Superstrat-Konfiguration" eingesetzt werden.

Fig. 3 zeigt einen Schichtstapel für eine "Superstratkonfiguration" vor dem Ablösen vom starren Substrat. Auf das Substrat 7, die Zwischenschicht 6 und die Trägerschicht 5 folgen hier ein transparenter Frontkontakt 3, eine Fensterschicht 2, eine Absorberschicht 1 und ein Rückkontakt 4. Die Herstellungsschritte erfolgen sinngemäss.

Als Zwischenschicht kommt eine grosse Klasse von Materialien in Frage. Viele Alkali-Halogenide, darunter NaCl, NaF, KCl sind geeignet und zudem leicht wasserlöslich,

das selbe gilt für IIa-Fluoride wie BaF_2 . Weitere geeignete Materialien sind alle jene denkbar, die hinreichend temperaturbeständig sind und für die ein Lösungsmittel existiert, das in der betreffenden Umgebung eingesetzt werden darf, ohne dass die Funktionen des Schichtaufbaus gefährdet werden.

Spezielle Beachtung muss der Qualität der Schichten und insbesondere deren Haftung und allfälliger Delaminationserscheinungen geschenkt werden. Die in der Erfindung an Beispielen genannten Strukturen haben auch in der praktischen Realisierung gezeigt, dass, in nicht abschliessender Aufzählung, die Mo-Schicht auf Polyimid als Kontaktschicht brauchbar ist, die NaCl-Zwischenschicht die Haftung bzw. die weitere Herstellung nicht verunmöglicht, die spezielle aufgesponnene Polyimidschicht die Temperaturen während der Herstellung übersteht und ihre nötigen mechanischen und optischen Eigenschaften bewahrt.

Die für die Formierung der eigentlichen Solarzelle verwendeten Schichten können ebenfalls verschiedene Klassen von Materialien umfassen. Dazu gehören polykristalline Verbindungshalbleiter wie CuInGaSeS . Mit dieser Notation ist $\text{CuIn}_y\text{Ga}_z\text{Se}_w\text{S}_u$ gemeint, wobei die Parameter y , z , w und u beliebige nicht negative Werte haben können, jedoch wie bekannt, für optimale Zellen die Werte auf spezielle kleinere Bereiche beschränkt sind. Diese Materialfamilie umfasst somit Verbindungshalbleiterschichten aus dem I-III-V System der chemischen periodischen Systems, insbesondere gehören dazu (die Parameter y , z , w , und u werden im folgenden nicht mehr niedergeschrieben) CuInSe , CuInGaSe , CuGaSe , CuInS , CuInGaSSe , weitere Materialien können ebenfalls verwendet werden.

Aus der II-VI Familie des chemischen periodischen Systems können CdTe sowie ebenfalls weitere Verbindungen benutzt werden. Ebenfalls können Verbindungen aus der III-V Familie des chemischen periodischen Systems wie z.B. GaAs oder Gruppe IV Halbleiter des chemischen periodischen Systems wie Si oder Ge verwendet werden.

Alle diese Verbindungen liegen in den erfindungsgemässen Solarzelle meist als polykristalline Schichten vor. Die Struktur der Schichten kann jedoch polykristallin, mikrokristallin, nanokristallin, mikromorph oder amorph, wie die in der Fachliteratur genannten Bezeichnungen für verschiedene Strukturen von dünnen Schichten heissen,

sein.

Weiter können anstelle einer Schichtabfolge zur Formation einer einzigen Solarzelle, - die Schichtfolge enthält also mindestens eine Absorberschicht und eine Fensterschicht sowie Kontaktschichten-, mehrere solche Schichtfolgen aufeinander abgeschieden werden. Werden zwei solche Folgen verwendet, entsteht beispielsweise eine "Tandemzelle", hier passiert das Licht zuerst eine Solarzellenstruktur mit grösserer Bandlücke, danach eine Zellstruktur mit kleinerer Bandlücke, mit dieser Anordnung kann die Ausbeute erhöht werden. Strukturen mit mehr als zwei solcher Schichtfolgen zur Formation von Tripelzellen, oder Mehrfachzellen mit noch mehr solchen Einzelsolarzellen sind ebenfalls möglich.

Der teilweise transparente elektrische Kontakt 3 besteht z.B. aus dem Halbleiter Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder ZnO oder Kombinationen aus solchen Schichten, der Rückkontakt 4 kann aus einem Metall oder Halbleiter oder beidem bestehen, wie bekannt ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Solarzelle, gekennzeichnet dadurch, dass auf einem Substrat (7) eine auflösbare Zwischenschicht (6) aufgebracht wird, dass auf diese Zwischenschicht (6) eine Schichtstruktur (11) aufgebracht wird, dass die Zwischenschicht (6) anschliessend aufgelöst wird, wodurch die Schichtstruktur (11) vom Substrat (7) getrennt wird und dass dadurch aus der Schichtstruktur (11) eine flexible Solarzelle gebildet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Schichtstruktur (11) aus einer Trägerschicht (5) und einem Schichtpaket (10) gebildet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Schichtstruktur (11) aus einem Schichtpaket (10) gebildet wird und dass nach dem Auflösen der Zwischenschicht (6) das Schichtpaket (10) mit einer Trägerschicht (5) versehen wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Auflösen der Zwischenschicht (6) das Substrat (7) weiterverwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischenschicht (6) aus einem Material der Gruppe der Alkali-Halogenide wie NaCl, KCl, NaF oder der Gruppe IIa-Fluoride wie BaF_2 besteht.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere Kombinationen von Schichtpaketen (10) mit oder ohne Trennschichten zwischen den Schichtpaketen übereinander abgeschieden werden.
7. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 - 6 zur Energieerzeugung auf der Erde und im Weltraum und für Konsumgüter, wie Taschenrechner und "smart cards".

8. Solarzelle nach einem der Ansprüche 1 - 7, bestehend aus mindestens einer Absorberschicht (1) eines Halbleiters, aus mindestens einer Fensterschicht (2) eines Halbleiters zur Einkoppelung des Lichtes, aus mindestens einem mindestens teilweise transparenten Frontkontakt (3), und mindestens einem Rückkontakt (4), gekennzeichnet dadurch, dass die Solarzelle mindestens eine dünne Trägerschicht (5) aufweist und dass diese an den Rückkontakt (4) angrenzt oder sich auf dem Frontkontakt (3) befindet.
9. Solarzelle nach Anspruch 8, gekennzeichnet dadurch, dass die Trägerschicht (5) aus einem Kunststoff, vorzugsweise aus Polyimid, oder aus Metall oder Keramik besteht, und dass sie eine Dicke von 1 - 100 μm , vorzugsweise 20 μm aufweist.
10. Solarzelle nach Anspruch 8 oder 9, gekennzeichnet dadurch, dass die Absorberschicht (1) aus einem Material der Gruppe der I-III-V Verbindungen des periodischen Systems besteht, wie CuIn_xSe_y , $\text{CuIn}_x\text{Ga}_y\text{Se}_z$, $\text{CuIn}_x\text{Ga}_y\text{S}_z\text{Se}_u$ mit $x, y, z, u \geq 0$, oder der II-VI Verbindungen des periodischen Systems CdTe , oder III-V Verbindungen des periodischen Systems wie $\text{Al}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{In}_y\text{As}_{1-u-w}\text{P}_u\text{N}_w$ mit $0 \leq x, y, u, w \leq 1$ oder der Gruppe IV-Elemente des periodischen Systems wie Si oder Ge.
11. Solarzelle nach einem der Ansprüche 8 - 10, gekennzeichnet dadurch, dass die Fensterschicht (2) aus einem Halbleitermaterial mit mindestens gleichgrosser Bandlücke wie die der Absorberschicht (1) besteht, wobei die Struktur der Schichten polykristallin oder amorph ist.
12. Solarzelle nach einem der Ansprüche 8 - 11, gekennzeichnet dadurch, dass die Absorberschicht (1) aus $\text{CuIn}_x\text{Ga}_y\text{S}_z\text{Se}_u$ mit $x, y, z, u \geq 0$ besteht und die Fensterschicht (2) mindestens ein Material aus der Gruppe dotiertem oder undotiertem ZnO , InSnO (ITO), CdS und ZnSe enthält.
13. Solarzelle nach einem der Ansprüche 8 - 12, gekennzeichnet dadurch, dass die flexible Solarzellenstruktur je nach Verwendungszweck ein festes Trägermaterial wie Glas, Metall oder Keramik aufweist.